

目次

持久性、迁移性和潜在毒性化学品环境健康风险与控制研究现状及趋势分析	张少轩, 陈安娜, 陈成康, 景侨楠, 刘建国 (3017)
我国厨余垃圾资源化技术的多维绩效评价	杨光, 史波芬, 周传斌 (3024)
基于 MSPA 和电路理论的京津冀城市群热环境空间网络	乔治, 陈嘉悦, 王楠, 卢应爽, 贺瞳, 孙宗耀, 徐新良, 杨浩, 李莹, 王方 (3034)
城市空间格局与热环境响应关系:以合肥市为例	陈媛媛, 姚侠妹, 偶春, 张清怡, 姚晓洁 (3043)
天津市“十三五”期间 PM _{2.5} 减排效果评估	肖致美, 徐虹, 蔡子颖, 张裕芬, 刘茂辉, 孙猛, 李鹏, 杨宁, 戴运峰 (3054)
清洁取暖对保定市采暖期 PM _{2.5} 中碳质气溶胶的影响	罗宇睿, 张凯, 赵好希, 任家豪, 段菁春, 李欢欢, 关键, 郭志强, 李博文 (3063)
南京地区细颗粒物污染输送影响及潜在源区	谢放尖, 郑新梅, 窦焱焱, 杨峰, 刘春蕾, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 胡建林, 陈长虹 (3071)
大气环流型对珠三角 2015~2020 年臭氧变化的影响	汪瑶, 刘润, 辛繁 (3080)
热带气旋对海南岛臭氧污染的影响分析	符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文师 (3089)
基于 CMAQ 和 HYSPLIT 模式的日照市夏季臭氧污染成因和来源分析	林鑫, 全纪龙, 王伊凡, 陈羽翔, 刘永乐, 张鑫, 敖丛杰, 刘浩天 (3098)
2016~2020 年成都市控制 PM _{2.5} 和 O ₃ _{8h} 污染的健康效益评价	张莹, 田琪琪, 魏晓钰, 张少波, 胡文东, 李明刚 (3108)
深圳市 2022 年春季新冠疫情管控期间空气质量分析	刘婵芳, 张傲星, 房庆, 叶毓婧, 杨红龙, 陈炯恺, 吴雯潞, 侯岳, 莫佳佳, 傅宗玖 (3117)
贵州省生物质燃烧源大气污染物排放清单	王艳妮, 杨敬婷, 黄贤峰, 程燕, 陆标, 顾兆林 (3130)
西安市大气降水的主要化学组分及其来源	周东, 黄智浦, 李思敏, 王森, 牛振川, 熊晓虎, 冯雪 (3142)
宜昌市大气微塑料的分布、呼吸暴露及溯源	刘立明, 王超, 巩文雯, 陆安祥, 任东, 涂清, 贾漫珂 (3152)
雅鲁藏布江水化学演变规律	江平, 张全发, 李思悦 (3165)
无定河流域地表水硝酸盐浓度的时空分布特征及来源解析	徐奇峰, 夏云, 李书鉴, 王万洲, 李志 (3174)
太浦河水体与沉积物中重金属的季节变化特征与污染评价	罗鹏程, 涂耀仁, 孙婷婷, 刘生辉, 高佳欣, 寇佳怡, 顾心彤, 段艳平 (3184)
北京市北运河水体中抗生素污染特征及风险评估	蒋宝, 隋珊珊, 孙成一, 王亚玲, 荆降龙, 凌文翠, 李珊珊, 李国傲 (3198)
氮和氧同位素示踪伊洛河河水硝酸盐来源及转化过程	郭文静, 张东, 蒋浩, 吴洋洋, 张郭妙, 段慧真, 许梦军, 麻冰涓, 陈昊, 黄兴宇 (3206)
淮河下游湖泊表层水和沉积物中 PPCPs 分布特征及风险评估	武宇圣, 黄天寅, 张家根, 田永静, 庞燕, 许秋瑾 (3217)
西宁市浅层地下水化学特征及形成机制	刘春燕, 于开宁, 张英, 荆继红, 刘景涛 (3228)
叶尔羌河流域平原区地下水污染风险评价	闫志云, 曾妍妍, 周金龙, 孙英, 马常莲 (3237)
密云水库细菌群落组成结构及影响因素	陈颖, 王佳文, 梁思航, 陈倩 (3247)
可见光激发下模拟海水中四环素光降解的机制和路径	许恒韬, 付小航, 丰卫华, 王挺 (3260)
纳米零价铁改性生物炭对水中氨氮的吸附特性及机制	陈文静, 石峻岭, 李雪婷, 张李金, 刘富强, 陈正祝, 庞维海, 杨殿海 (3270)
高锰酸钾改性椰壳生物炭对水中 Cd(II) 和 Ni(II) 的去除性能及机制	张凤智, 王敦球, 曹星洋, 刘桥京, 岳甜甜, 刘立恒 (3278)
铜改性净水污泥水热炭对水体中磷的吸附特性及底泥内源磷的固定	何李文泽, 陈钰, 孙飞, 李艳君, 杨顺生, 张志鹏 (3288)
城镇生活污水处理厂出水硝酸盐浓度及同位素组成的影响因素	张东, 葛文彪, 赵爱萍, 高振朋, 陈昊, 张琮, 蒋浩, 吴文阳, 廖琪, 李成杰, 黄兴宇, 麻冰涓 (3301)
基于 Meta 分析的污水处理工艺对微塑料去除效果影响	符立松, 侯磊, 王艳霞, 李晓琳, 王万宾, 梁启斌 (3309)
我国自然生态系统氮沉降临界负荷评估	黄静文, 刘磊, 颜晓元, 迺超普 (3321)
气候变化和人类活动对东部沿海地区 NDVI 变化的影响分析	金岩松, 金凯, 王飞, 刘春霞, 秦鹏, 宗全利, 刘佩娟, 陈明利 (3329)
基于 InVEST 模型和 PLUS 模型的环杭州湾生态系统碳储量	丁岳, 王柳柱, 桂峰, 赵晨, 朱望远 (3343)
河西走廊中段荒漠绿洲土壤生态化学计量特征	孙雪, 龙永丽, 刘乐, 刘继亮, 金丽琼, 杜海峰, 陈凌云 (3353)
乌梁素海东部流域非生季草地土壤细菌群落结构的垂向差异	李文宝, 张博尧, 史玉娇, 郭鑫, 李兴月 (3364)
芦芽山华北落叶松林土壤剖面细菌群落分布格局	毛晓雅, 刘晋仙, 贾彤, 吴铁航, 柴宝峰 (3376)
植被类型对黄土高原露天矿山复垦土壤碳循环功能基因的影响	赵姣, 马静, 朱燕峰, 于昊辰, 张琦, 陈浮 (3386)
施用生物炭对麦田土壤细菌群落多样性和冬小麦生长的影响	姚丽茹, 李伟, 朱良正, 曹布仓, 韩娟 (3396)
甜龙竹不同种植年限对土壤真菌群落的影响	朱书红, 辉朝茂, 赵秀婷, 刘蔚漪, 张仲富, 刘会会, 张文君, 朱礼月, 涂丹丹 (3408)
生物炭对热带地区辣椒种植土壤 N ₂ O 排放及其功能基因的影响	陈琦琦, 王紫君, 陈云忠, 王誉琴, 朱启林, 胡天怡, 胡煜杰, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (3418)
覆膜和有机无机配施对夏玉米农田温室气体排放及水氮利用的影响	蒋洪利, 雷琪, 张彪, 吴淑芳 (3426)
不同类型地膜覆盖对土壤质量、根系生长和产量的影响	穆晓国, 高虎, 李梅花, 赵欣茹, 郭宁, 靳磊, 李建设, 叶林 (3439)
基于 PMF 模型的某铅锌冶炼城市降尘重金属污染评价及来源解析	陈明, 王琳玲, 曹柳, 李名闯, 申哲民 (3450)
云南 5 城市道路扬尘 PM _{2.5} 中重金属含量表征及健康风险	韩新宇, 郭晋源, 史建武, 李定霜, 王怡明, 宁平 (3463)
兰州市黄河风情线地表积尘及周边绿地土壤重金属污染特征及风险评价	李军, 李开明, 王晓槐, 焦亮, 臧飞, 毛潇萱, 杨云钦, 台喜生 (3475)
PMF 和 RF 模型联用的土壤重金属污染来源解析与污染评价:以西北某典型工业园区为例	高越, 吕童, 张鑫凯, 张博哈, 毕思琪, 周旭, 张炜, 曹红斌, 韩增玉 (3488)
基于 APCS-MLR 受体模型和地统计法的矿区周边农用地土壤重金属来源解析	张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (3500)
PCA-APCS-MLR 和地统计学的典型农田土壤重金属来源解析	王美华 (3509)
三峡库区稻田土壤重金属污染特征及风险评价	刘娅君, 李彩霞, 梅楠, 张美平, 张成, 王定勇 (3520)
皖江经济带耕地重金属健康风险评价及环境基准	刘海, 魏伟, 宋阳, 潘杨, 黄健敏 (3531)
张家口市万全区某种植区土壤重金属污染评价与来源分析	安永龙, 殷秀兰, 李文娟, 金爱芳, 鲁青原 (3544)
滁州市表层土壤重金属含量特征、源解析及污染评价	汤金来, 赵宽, 胡睿鑫, 徐涛, 王宜萱, 杨扬, 周葆华 (3562)
矿业废弃地重金属形态分布特征与迁移转化影响机制分析	魏洪斌, 罗明, 向奎, 查理思, 杨慧丽 (3573)
基于成土母质的矿产资源基地土壤重金属生态风险评价与来源解析	卫晓峰, 孙紫坚, 陈自然, 魏浩, 孙厚云, 刘卫, 傅大庆 (3585)
不同种类蔬菜重金属富集特征及健康风险	祁浩, 庄坚, 庄重, 王琪, 万亚男, 李花粉 (3600)
山东省典型灌区土壤-小麦重金属健康风险评估	王菲, 费敏, 韩冬锐, 李春芳, 曹文涛, 姚磊, 曹见飞, 吴泉源 (3609)
基于机器学习方法的小麦镉富集因子预测	牛硕, 李艳玲, 杨阳, 商艳萍, 王天齐, 陈卫平 (3619)
《环境科学》征订启事(3062) 《环境科学》征稿简则(3116) 信息(3164, 3259, 3572)	

氮和氧同位素示踪伊洛河河水硝酸盐来源及转化过程

郭文静¹, 张东^{1*}, 蒋浩², 吴洋洋¹, 张郭妙¹, 段慧真¹, 许梦军¹, 麻冰涓¹, 陈昊¹, 黄兴宇¹

(1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454003; 2. 中国科学院武汉植物园, 水生植物与流域生态重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 河流硝酸盐(NO_3^-)浓度及氮和氧同位素组成($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)可以辨识河水 NO_3^- 受自然过程和人为输入的影响,但流域不同土地利用方式对河水 NO_3^- 来源及转化过程的影响尚不明确,特别是山区人为输入对河水 NO_3^- 的影响仍不清楚.选择土地利用空间异质性显著的伊河和洛河作为研究对象,借助水体水化学组成、氢氧同位素($\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$)、 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$,辨识不同土地利用方式影响下河水 NO_3^- 来源及转化途径.结果表明:①伊河与洛河河水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值分别为6.57和9.29 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 均值分别为9.6‰和10.4‰, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值分别为-2.2‰和-2.7‰;结合 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分析,伊河和洛河水中 NO_3^- 主要受多来源混合控制,同时洛河存在脱氮作用,但伊河生物去除作用较弱.②综合考虑干流和支流河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 空间分布,结合贝叶斯同位素混合模型,计算洛河和伊河河水硝酸盐来源,发现洛河上游和伊河上游森林植被广泛,但生活污水和粪肥影响较大;上游土壤有机氮和化学肥料贡献比例大于下游;下游生活污水和粪肥贡献继续增加.研究结果证实点源污染(城镇生活污水和粪肥)对伊洛河流域河水 NO_3^- 来源的影响,同时面源污染(化肥)贡献并未随着下游农业活动增加而升高.因此需要重视伊洛河流域内点源污染的有效治理,保障黄河流域生态文明高质量发展.

关键词: 硝酸盐来源; 氮和氧同位素; 贝叶斯同位素混合模型; 伊洛河流域; 黄河流域生态文明

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)06-3206-11 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202207071

Tracking Riverine Nitrate Sources and Transformations in the Yiluo River Basin by Nitrogen and Oxygen Isotopes

GUO Wen-jing¹, ZHANG Dong^{1*}, JIANG Hao², WU Yang-yang¹, ZHANG Guo-miao¹, DUAN Hui-zhen¹, XU Meng-jun¹, MA Bing-juan¹, CHEN Hao¹, HUANG Xing-yu¹

(1. School of Resource & Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. Key Laboratory of Aquatic Botany and Watershed Ecology, Wuhan Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The impacts of natural processes and anthropogenic input on riverine nitrate (NO_3^-) could be identified by NO_3^- concentrations and nitrogen and oxygen isotope ratios ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$); however, the effects of variable land use on riverine NO_3^- sources and transformations remain unclear. In particular, the human impacts on riverine NO_3^- in mountain areas are still unknown. The Yihe River and Luohe River were used to elucidate this question due to their spatially heterogeneous land use. Hydrochemical compositions, water isotope ratios ($\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$), and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values were utilized to constrain the NO_3^- sources and transformations affected by different land use types. The results indicated that ① the mean nitrate concentrations in the Yihe River and Luohe River waters were 6.57 and 9.29 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the mean values of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ were 9.6‰ and 10.4‰, and the average $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values were -2.2‰ and -2.7‰, respectively. Based on the analysis of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values, the NO_3^- in the Yihe and Luohe Rivers were derived from multiple sources, and nitrogen removal existed in the Luohe River, but the biological removal in the Yihe River was weak. ② The contributions of different nitrate sources were calculated using a Bayesian isotope mixing model (BIMM) based on $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values of river water in the mainstream and tributaries with spatial locations. The results revealed that sewage and manure had major impacts on riverine nitrate in the upper reaches of both the Luohe River and Yihe River, where forest vegetation was widely distributed. However, the contributions from soil organic nitrogen and chemical fertilizer were higher in the upper reaches than in downstream ones. The contributions of sewage and manure still increased in the downstream reaches. Our results confirmed the primary impacts of point sources, e.g., sewage and manure, on riverine nitrate in the studied area, and the contributions of nonpoint sources, e.g., chemical fertilizer, had not increased as the agricultural activities elevated the downstream. Therefore, more attention should be paid to point source pollution treatment, and the high-quality development of ecological civilization in the Yellow River Basin should be maintained.

Key words: nitrate sources; nitrogen and oxygen isotopes; Bayesian isotope mixing model; Yiluo River Basin; ecological civilization in the Yellow River Basin

自然水体中硝酸盐(NO_3^-)浓度升高与人类活动有关,重要来源包括化石燃料燃烧导致的大气 NO_3^- 和铵盐(NH_4^+)沉降、农用化学肥料以及粪便和城镇污水^[1,2], NO_3^- 污染是世界上普遍存在水环境污染问题^[3]. 自然水中 NO_3^- 浓度升高可导致严重生态环境问题,如湖泊和水库富营养化、蓝藻暴发和水体酸化^[4]; 饮用水中 NO_3^- 浓度升高对人类

健康有害,如婴儿高铁血红蛋白血症^[5]. 查明自然水体中 NO_3^- 来源,阐明引起 NO_3^- 浓度升高的过程和机制,是有效控制淡水生态系统 NO_3^- 污染的

收稿日期: 2022-07-07; 修订日期: 2022-09-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(42073009,41573095)

作者简介: 郭文静(1998~),女,硕士研究生,主要研究方向为流域氮循环过程的同位素示踪, E-mail: 18339185878@163.com

* 通信作者, E-mail: zhangdong@hpu.edu.cn

关键。

识别 NO_3^- 来源可结合 NO_3^- 浓度和通量数据与土地利用及水文特征来大致厘定^[6], 但水体 NO_3^- 在环境中不稳定, 容易在厌氧环境中发生反硝化作用, 降低水体中 NO_3^- 浓度; NH_4^+ 发生硝化作用转变为 NO_3^- , 有机氮发生矿化, 转变为 NH_4^+ , 后经硝化作用变为 NO_3^- , 二者共同增加水体中 NO_3^- 浓度; 同时水体藻类同化作用也会降低水体 NO_3^- 浓度。由于 NO_3^- 来源的多样性以及物理化学和生物作用的影响^[7], 传统的手段难以定量辨识水体 NO_3^- 的来源和迁移转化过程。通过排污统计往往存在很大不确定性, 尤其是对面源污染难以统计; 同时存在工作量、投资巨大的问题。此外, 河流本身是一个以水为载体进行物质和能量循环的开放生态系统。水文状况、自然环境、土地利用和人为活动干扰等因素共同控制着河流 NO_3^- 的迁移转化过程, 进而控制着河流 NO_3^- 的浓度和输移通量^[8]。因此, 定量识别 NO_3^- 的来源和转化过程及其驱动机制仍然是环境科学研究的难点, 传统的研究方法不能很好地获取氮素的来源和转化。

硝酸盐氮和氧同位素 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) 可以阐明 NO_3^- 来源和主要氮循环过程^[9]。双同位素方法主要基于不同来源 NO_3^- 具有不同同位素组成, 水体环境中 NO_3^- 主要来自化肥、土壤有机氮、大气降水、牲畜粪便和污水^[10], 这些不同来源 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 存在较大差异, 大气氮沉降 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $-13\text{‰} \sim 13\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $25\text{‰} \sim 75\text{‰}$ ^[11,12]; 合成化肥 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $-6\text{‰} \sim 6\text{‰}$ ^[13], $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $19\text{‰} \sim 25\text{‰}$ ^[14]; 粪肥和污水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $4\text{‰} \sim 25\text{‰}$ ^[15,16]; 土壤中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 受较多因素影响, 包括地形地质、气象和植被覆盖等。大部分土壤有机氮 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $0\text{‰} \sim 8\text{‰}$ ^[15], 氮肥 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $-6\text{‰} \sim 6\text{‰}$ 。一般而言, 陆源硝化作用产生的 NO_3^- 的 $\delta^{18}\text{O}$ 的范围为 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$ ^[13,17]。此外, 双同位素组成对生物氮转化过程敏感^[18]。例如, 在硝化和同化过程中生物会优先利用轻同位素 (^{14}N 和 ^{16}O), 导致 ^{15}N 和 ^{18}O 在剩余基质中富集^[18]。虽然越来越多的研究使用双同位素来追踪全球范围内流域规模的氮的来源和转化^[19~21], 但 NO_3^- 的来源和迁移转化过程的研究仍然存在许多不足。不同 NO_3^- 来源同位素可能存在重叠, 加之来源和同位素分馏在时间和空间上的复杂性, 同位素信号的准确解释仍然非常具有挑战性^[22,23]。为提高同位素信号识别的准确性, 可以将

双同位素组成与氯 (Cl^-)、氢、氧同位素 ($\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$)、碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}-\text{DIC}$) 和硼同位素 ($\delta^{11}\text{B}$) 相结合^[22]。

贝叶斯同位素混合模型作为定量源解析 NO_3^- 来源关键技术得到广泛应用^[4], 结果表明, 不同土地利用类型的硝酸盐污染来源具有差异。人为改变土地利用方式显著增加流域氮输出, 导致沿河水富营养化和缺氧, 同时由于氮来源的多样性, 导致流域内混合土地利用中的氮源管理困难^[24]。城市河流中 NO_3^- 多来源于生活污水和粪肥, 农业区河流中 NO_3^- 主要来自于化学肥料^[25], 在森林草原等植被覆盖区域土壤氮的转化是其主要来源^[26]。农业和城市土地利用的变化会增加河流中的区域氮负荷, 评估不同氮源在土地利用和水文变化中的迁移转化对于降低氮负荷, 流域生态恢复具有重要意义。双同位素来追踪流域内氮的来源和转化已经取得重要进展^[19~21], 但 NO_3^- 来源分配和循环识别研究中仍存在许多不确定性^[22,23]。因此, 研究 NO_3^- 污染来源和与氮转化过程相关的同位素值至关重要^[18,27]。

伊洛河是黄河小浪底水库下游南岸重要支流, 其土地利用类型空间分布特征显著, 其中上游山区多森林, 下游平原多农田。伊洛河流域上游山区金属矿产资源丰富^[28,29], 矿山开采及洗选活动在上游分布较多, 同时上游分布有洛南县和栾川县城生活区。下游城镇集中分布, 工业和农业活动对伊洛河水质造成严重影响^[30]。伊洛河流域人为活动空间差异性, 为人们借助硝酸盐氮氧同位素判别不同土地利用类型硝酸盐来源及迁移转化提供理想场所, 同时结合流域水化学时空分布特征, 研究流域人为影响对河流体系硝酸盐影响。本文研究目标包括: ①伊洛河流域硝酸盐浓度水平和同位素组成的空间变化特征; ②伊洛河流域不同土地利用类型影响下硝酸盐污染来源及迁移转化。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

伊洛河流域位于东经 $109^\circ 43' \sim 113^\circ 10'$ 和北纬 $33^\circ 39' \sim 34^\circ 54'$ 之间, 是黄河中游小浪底水库下游南岸最大支流, 由洛河和伊河在河南偃师汇合组成。洛河发源于陕西省蓝田县灞源乡, 全长 446.9 km, 流域面积 $18\,881\text{ km}^2$ ^[31], 年径流量为 13.99 亿 m^3 , 以山区和平原分界线 (长水镇, 图 1 中 A7 附近) 将洛河分为上游和下游。伊河发源于河南省栾川县陶湾乡, 在偃师市杨村注入洛河, 全长 265 km, 流域面积 $6\,041\text{ km}^2$, 流域多年平均年径流量为 12.96 亿

m³^[32],以陆浑水库为界(图1中B6附近),将伊河分为上游和下游.伊洛河流域属于暖温带大陆性季

风气候,多年平均气温为13℃,平均降雨量850 mm左右,降水集中在6~9月^[33].

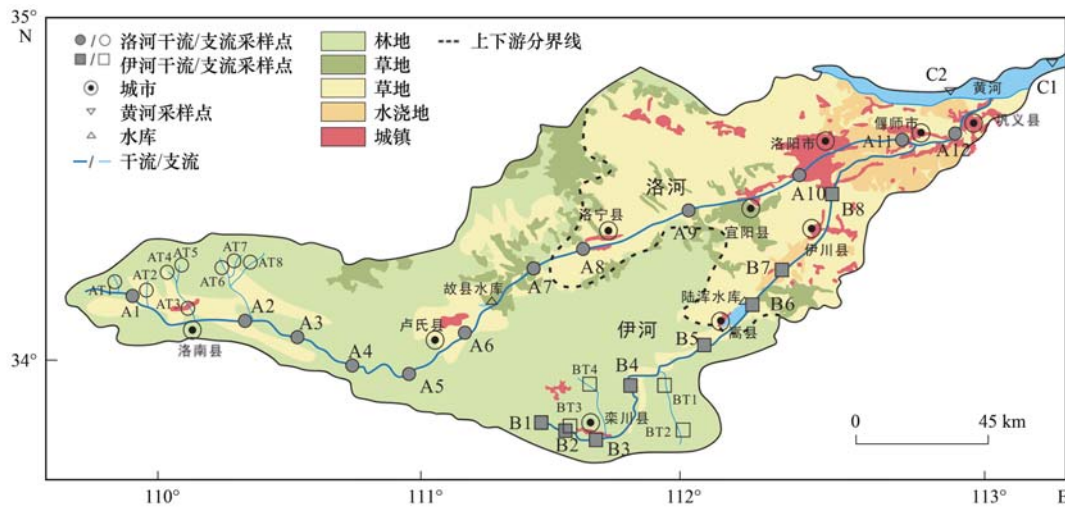


图1 伊洛河流域土地利用和采样点分布示意

Fig. 1 Land-use map and sampling sites in the Yiluo River Basin

流域土地利用现状以耕地、林地和草地为主(图1),耕地面积最大为7 805.21 km²,占流域总面积的比例为41.34%;林地次之,面积为6 845.32 km²,占流域总面积的比例为36.26%,耕地和林地优势土地利用类型.伊洛河流域上游地区土地利用类型以林地为主,中下游地区土地利用类型以耕地为主(图1).

伊洛河流域位于暖温带和北亚热带的分界地带,植物区系过渡特征明显,体现出南北过渡,东西交汇的特征.区域内植被类群丰富,广泛分布有南北过渡带物种.区域内分布的植被类型有以栎类为主的落叶阔叶林、针叶林植被、针阔混交林、灌丛植被、草甸和人工栽培植被等.伊洛河流域上游地区人为活动和干扰相对较小,是自然植被主要分布区域,特别是天然林集中分布区.流域下游地区,人类活动和干扰比较严重,植被类型以农田植被为主^[34].

伊洛河流域洛河长水镇以上及伊河潭头镇以上的高山峡谷区主要分布太古界片麻岩和片岩,元古界流纹斑岩和英安岩,震旦系结晶灰岩、寒武系灰岩和页岩,以及古生界和中生界的花岗岩.在伊川和大安等地还分布有第四纪初期的玄武岩,洛阳龙门镇以下的黄土丘陵区主要为第四系黄土和冲积粉细砂及壤土等^[28,29].伊洛河流域上游山区自然资源丰富,广泛分布了金矿及钼矿,下游城镇分布集中,工业和农业活动频繁^[30].

1.2 样品采集

2017年8月,从下游入黄河口附近往伊洛河上游采集河水(图1),其中洛河采集干流水11个,

支流河水8个,伊河采集干流水8个,支流河水4个,二者汇合后采集伊洛河干流水样品1个,同时采集伊洛河入黄河口上游500 m和下游1 km黄河河水样品2个,共采集河水样品34个.野外样品采集过程中,当到达河岸或桥上时,采集水面0.2 m以下河水,现场测定温度、总溶解性固体质量浓度(TDS,便携式电导率仪,型号SX713,上海三信仪表厂)和pH值(便携式pH计,型号SX731,上海三信仪表厂),分辨率分别为0.1℃、1 mg·L⁻¹和0.01.水样经0.22 μm水系滤头(孔径0.22 μm,材质为聚醚砜,天津津腾实验设备有限公司)过滤后分别置于50 mL聚丙烯塑料离心管(材质为聚丙烯, Thermo Sentific),用于测定水体阴离子和阳离子.另外再过滤100 mL水样置于低密度聚乙烯塑料瓶内,用于水体DIC含量测定,加入1 mL饱和氯化汞溶液保存.阳离子样品加入2滴优级浓硝酸保存(pH<2),阴离子不加任何保护剂,置于冷藏箱(4℃)保存.现场过滤2 mL水样置于色谱瓶内,不留空隙,密封保存,用于测定水体δD和δ¹⁸O.现场分装10 mL水样置于棕色玻璃瓶内,冷冻保存,用于测定δ¹⁵N-NO₃⁻和δ¹⁸O-NO₃⁻.

1.3 实验室分析

水体阴阳离子采用离子色谱仪(ICS3000, Dionex,美国)测定,方法的精密度优于5%.水体δD和δ¹⁸O采用同位素分析仪(L2130-i, Picarro,美国)测定,测试精度分别优于1‰和0.2‰,采用国际标准VSMOM以及国家标准GBW04401-GBW04404校准仪器和样品.采用细菌法测定水体δ¹⁵N-NO₃⁻和δ¹⁸O-NO₃⁻,利用反硝化细菌将硝酸盐还原为N₂O气

体,用气体预浓缩装置和稳定同位素质谱仪测定其 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$.采用国际硝酸盐氮和氧同位素标准USGS34($\delta^{15}\text{N} = -1.8\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -27.9\text{‰}$),USGS32($\delta^{15}\text{N} = 180\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 25.7\text{‰}$),IAEA- NO_3 ($\delta^{15}\text{N} = 4.7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 25.6\text{‰}$)校准试验样品,测试精度分别优于 0.3‰ 和 0.5‰ .样品水体氢氧同位素测试在河南理工大学完成,水体阴离子和阳离子测试在东华理工大学完成,硝酸盐氮和氧同位素测试在中国农业科学院完成.

2 结果与分析

2.1 研究区水体水化学组成特征

伊洛河流域河水水化学组成如表1所示.洛河pH值、TDS和DO均值分别为8.67、 $320\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $8.99\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,伊河河水pH值、TDS和DO均值分别为8.16、 $361\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $8.48\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.黄河河水C1(洛河入黄河下游1000 m)和C2(洛河入黄河上游500 m)的pH值,TDS,DO分别为8.02和8.47, $665\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $681\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $7.84\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6.68\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.洛河与伊河 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值分别为 $6.57\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9.29\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,黄河河水C1和C2的 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值分别为 $4.27\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10.09\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

洛河水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ 为主,下游有 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na-Ca-Mg}$,TDS沿程逐渐升高,伊河较洛河相比特征发生变化,TDS较高,干流与洛河水化学类型一致,支流以 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na-Ca}$ 为主

(图2).伊洛河流域河水水化学类型在不同空间上表现不同.伊河阳离子当量浓度占比顺序为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$,阴离子当量浓度占比顺序为: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$,伊河下游(B7、B8)和部分支流(BT2、BT4)阴阳离子当量浓度占比顺序虽然没有改变,但是 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 占比降低, Na^+ 和 Cl^- 占比增加,说明污水汇入对伊河河水影响大.洛河上游河水水化学类型与伊河河水水化学类型一致,上游河水少受污染,阳离子以 Ca^{2+} 为主(超过50%),下游河水阳离子变为以 Na^+ 为主,阴离子以 HCO_3^- 占比降低, SO_4^{2-} 和 Cl^- 占比增加.这种 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的比例逐渐增加,表明下游流域的人为干扰程度较高.

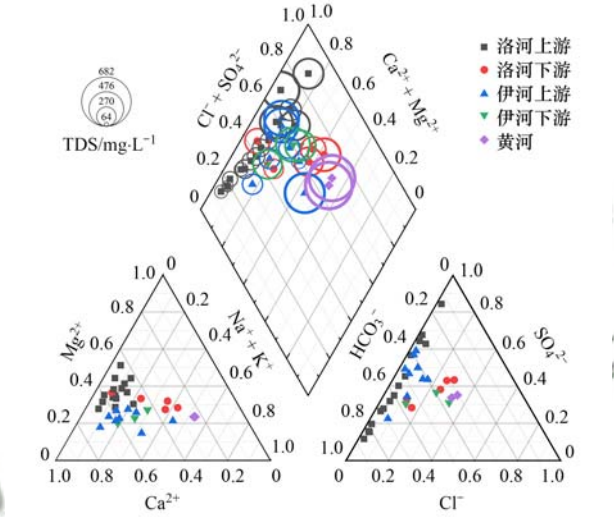


图2 伊洛河流域水体三角图
Fig. 2 Piper diagram of water samples in the Yiluo River Basin

表1 伊洛河流域水化学及同位素组成

Table 1 Hydro-chemical compositions of water and isotopes in the Yiluo River Basin									
河流	统计值	pH	TDS /mg·L ⁻¹	DO /mg·L ⁻¹	$\rho(\text{K}^+)$ /mg·L ⁻¹	$\rho(\text{Na}^+)$ /mg·L ⁻¹	$\rho(\text{Ca}^{2+})$ /mg·L ⁻¹	$\rho(\text{Mg}^{2+})$ /mg·L ⁻¹	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$ /mg·L ⁻¹
洛河	最大值	9.30	539	14.37	7.45	65.19	113.34	40.70	313.81
	最小值	7.28	127	5.48	0.27	0.94	7.01	2.77	15.66
	平均值	8.67	320	8.99	3.49	17.27	47.85	20.57	115.59
伊河	最大值	8.63	576	11.13	6.19	100.15	111.43	27.67	268.62
	最小值	7.40	64	2.47	1.09	1.54	11.82	1.78	15.89
	平均值	8.16	361	8.48	4.07	30.49	62.38	16.63	129.23
黄河	C1	8.02	665	7.84	5.42	126.26	50.93	30.63	186.61
	C2	8.47	681	6.68	5.09	127.04	49.36	30.34	188.18
河流	统计值	$\rho(\text{HCO}_3^-)$ /mg·L ⁻¹	$\rho(\text{NO}_3^-)$ /mg·L ⁻¹	$\rho(\text{Cl}^-)$ /mg·L ⁻¹	$\delta\text{D-H}_2\text{O}$ /‰	$\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ /‰	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ /‰	$\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ /‰	
洛河	最大值	226.14	19.17	74.61	-50	-6.7	15.3	3.9	
	最小值	56.83	0.31	1.93	-62	-9.0	4.3	-9.8	
	平均值	155.29	6.57	19.70	-57	-8.1	9.6	-2.2	
伊河	最大值	301.95	22.29	82.78	-42	-4.9	19.0	2.0	
	最小值	19.66	0.10	0.86	-64	-9.1	0.8	-4.6	
	平均值	171.18	9.29	21.62	-52	-7.3	10.4	-2.7	
黄河	C1	205.28	4.27	132.94	-58	-7.8	12.0	-3.4	
	C2	239.53	10.09	131.10	-59	-7.9	11.2	1.6	

2.2 研究区水体同位素值组成特征

洛河流域河水 δD 和 $\delta^{18}O$ 均值分别为 -57‰ 和 -8.1‰ , 伊河流域河水 δD 和 $\delta^{18}O$ 均值分别为 -52‰ 和 -7.3‰ , 黄河河水 C1 和 C2 的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值分别为 -58‰ 和 -7.8‰ 以及 -59‰ 和 -7.9‰ . 洛河流域河水 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 和 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 均值分别为 9.6‰ 和 -2.2‰ , 伊河流域河水 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 和 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 均值分别为 10.4‰ 和 -2.7‰ , 黄河河水 C1 和 C2 的 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 和 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值分别为 12‰ 和 -3.4‰ 以及 11.2‰ 和 1.6‰ .

3 讨论

3.1 研究区河水氮含量及同位素变化特征

伊洛河 NO_3^- 离子浓度空间分布见图 3. 洛河干

流水 NO_3^- 浓度整体较低, 支流硝酸盐浓度差异较大, 高 NO_3^- 可能与支流较多的农业输入有关. 洛河从上游到下游河水 NO_3^- 浓度逐渐升高[图 3(a)], 与下游农业活动和城市人为活动增加有关, $\delta^{15}N-NO_3^-$ 和 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值升高也表明受到生活污水等影响[图 3(c) 和 3(e)]. 伊河上游硝酸盐浓度较高[图 3(b)], 与洛河上游部分支流河水 NO_3^- 浓度相当[图 3(a) 和 3(b)], 可能与附近的污水输入有关. 往下游伊河河水 NO_3^- 浓度呈不断降低的趋势[图 3(b)], 可能受沿途地下水汇入稀释或者沿途脱氮作用影响. $\delta^{15}N-NO_3^-$ 和 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值沿程升高趋势不显著仅是在下游处于较高水平, 表明伊河上游地下水汇入以及下游硝酸盐反硝化或者藻类吸收作用可能影响河水 NO_3^- 浓度以及 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 和 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 组成.

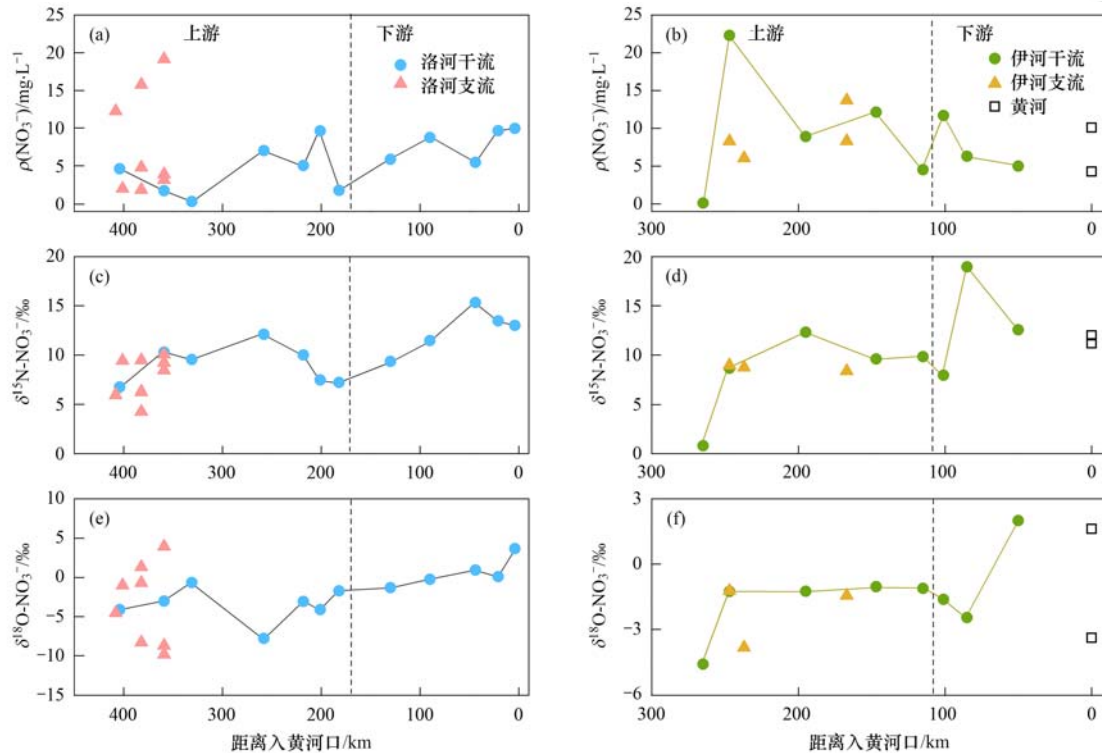


图3 伊洛河流域硝酸盐含量和氮氧同位素空间变化

Fig. 3 Spatial variation in nitrate content and isotope in Yiluo River Basin

3.2 研究区河水来源

水体 δD 和 $\delta^{18}O$ 可以准确判断河水来源^[35], 同时借助氘盈余值 ($d\text{-excess} = \delta D - 8 \times \delta^{18}O$) 判断水体蒸发作用强弱^[36]. 较低 $d\text{-excess}$ 可能指示较强的蒸发作用^[37]. 由图 4 可以看出, 研究区河水基本位于郑州大气降水线附近^[38], 说明洛河和伊河河水主要受来自大气降水补给. 洛河以及伊河上游河水 $d\text{-excess}$ 值较高, 显示大气降水直接输入河水或通过地下水补给河水, 水体未经历明显蒸发过程, 下游河水 $d\text{-excess}$ 值降低, 与下游河水作为城市景观河, 河水流动变缓, 蒸发作用变强有关.

3.3 研究区硝酸盐来源分析

Cl^- 因其不受物理、化学和生物过程影响, 可以指示人类施肥和污水排放的影响^[9]. Cl^- 潜在来源主要包括自然来源(矿物溶解)、氯洗涤剂、动物粪便和化肥等^[15], 高浓度氯可能受粪肥和生活污水影响^[9]. $c(NO_3^-)/c(Cl^-)$ 与 $c(Cl^-)$ 关系表明, 高 $c(NO_3^-)/c(Cl^-)$ 表明农业来源占主导地位, 大量施加农用化肥和人畜粪肥是重要原因^[9, 39]; 反之, 表明生活污水和粪肥来源占主导地位^[40].

$c(NO_3^-)/c(Cl^-)$ 与 $c(Cl^-)$ 的关系表明[图 5(a)], 洛河支流河水更多地受农业面源输入的影

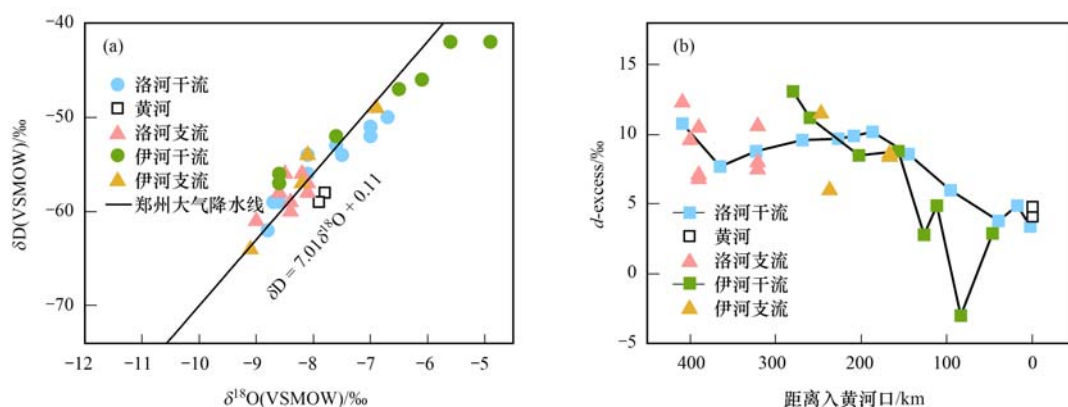
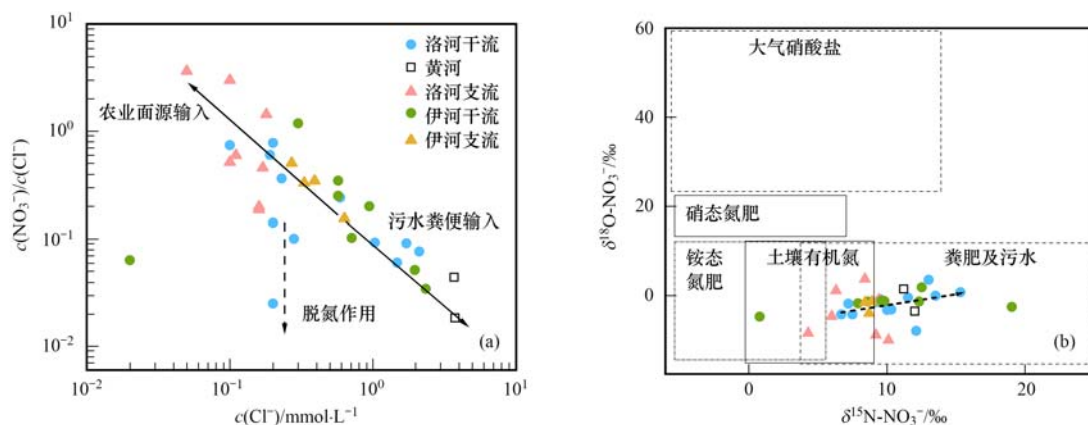


图4 研究区河水氢氧同位素组成和氘盈余值时空变化

Fig. 4 Temporal and spatial variation in hydrogen and oxygen isotope composition and d -excess values in river water图5 伊洛河 $c(\text{NO}_3^-)/c(\text{Cl}^-)$ 与 $c(\text{Cl}^-)$ 关系和硝酸盐氮、氧同位素分布Fig. 5 Relationship between $c(\text{NO}_3^-)/c(\text{Cl}^-)$ and $c(\text{Cl}^-)$ and distributions of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values in Yiluo River Basin

响,而干流河水受农业化肥和污水粪肥的共同影响,同时洛河河水脱氮作用的趋势,下游河水受到脱氮作用和污水混合的共同影响。

伊洛河河水 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值均在硝化作用理论范围内[图 5(b)],说明河流中 NO_3^- 主要来自于硝化作用,大气降水和硝态氮肥的贡献极为有限。 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 关系表明,人类活动产生的生活污水和粪肥是河水硝酸盐重要来源。支流受到铵肥和土壤有机氮的影响[图 5(b)]。

3.4 硝酸盐的迁移转化

河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成不仅受其来源控制,土壤层以及河流体系内部硝化作用、反硝化作用和同化作用等生物化学过程也会引起氮氧同位素分馏^[13,41]。洛河硝酸盐含量和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 呈同步增高的趋势,说明除了陆源污染源排入河道外,水体中来自于污水的 NH_4^+ 可能发生了一定程度的硝化反应。硝化过程中水中的氧原子会并入 NO_3^- 中^[20], $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 有正相关关系[图 6(b)],进一步证明水中该过程的存在。

反硝化作用和同化作用能显著改变 NO_3^- 中同位素的组成。有研究表明,脱氮过程将导致 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 在 NO_3^- 中以 1.3:1 ~ 2.1:1 的比例富集^[42]。洛河干流河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 有以 2:1 比例富集的趋势[图 5(b)]。

由于脱氮过程的同位素分馏遵循瑞利分馏, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 NO_3^- 关系如下表示:

$$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^- = \delta^{15}\text{N}_0 + \varepsilon \ln \text{NO}_3^- \quad (1)$$

式中, $\delta^{15}\text{N}_0$ 为硝酸盐氮同位素的最初组成, ε 为分馏系数。Aravena 等^[43] 研究发现反硝化作用引起 ε 值落在 $-40\text{‰} \sim -5\text{‰}$, Waser 等^[44] 研究结果表明,硅藻吸收同化 ε 值较小,仅 $(0.9 \pm 0.6)\text{‰}$ 。因此,如果脱氮过程存在, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\ln(\text{NO}_3^-)$ 将呈现显著的负线性相关关系。Fenton 等^[45] 提出用 $\ln(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$ 代替 $\ln(\text{NO}_3^-)$ 识别反硝化过程,因为稀释效应会掩盖 $\ln(\text{NO}_3^-)$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 之间的线性关系。

如图 6(b) 所示,洛河 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\ln(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$ 呈负相关($R^2=0.33$, $P<0.01$, $\varepsilon=-0.12$),

证明了氮生物去除(同化/反硝化)作用的存在.不同生物去除过程的分馏系数不同,同时洛河河水溶解氧浓度高不利于反硝化作用的发生,洛河河水分馏系数显示主要受微生物同化作用的影响.相比洛河,伊河 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 以及 $\ln(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$

均无显著相关性($P > 0.05$),表明伊河中脱氮作用不显著.可见,脱氮作用不是引起伊河 NO_3^- 浓度从上游到下游逐渐降低(图3)的主要因子.缺少关键的脱氮机制可能是伊河相较洛河 NO_3^- 浓度较高的原因之一.

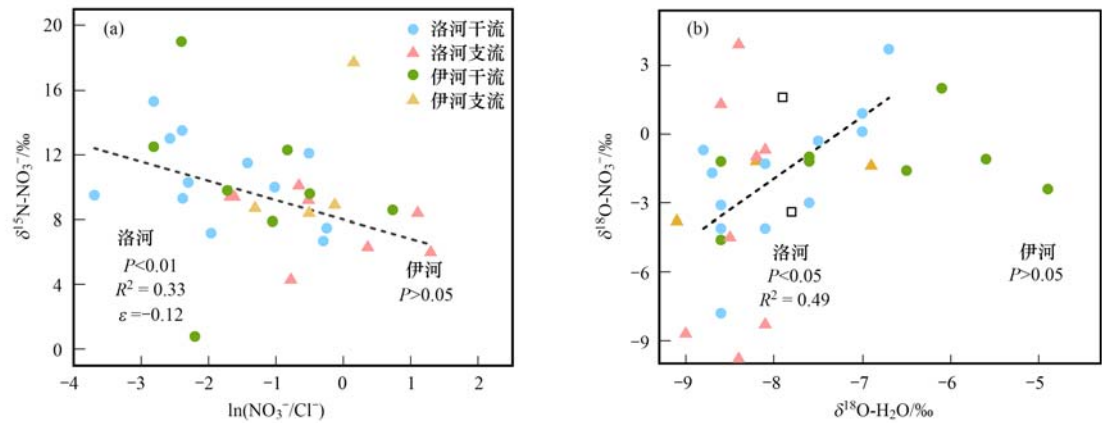


图6 伊洛河 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\ln(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 关系

Fig. 6 Relationship between $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ with $\ln(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ with $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in Yiluo River Basin

3.5 各个潜在源贡献比例

Parnell等^[46]开发的同位素混合模型是进行 NO_3^- 定量化源解析最主要的模型之一.该模型是在贝叶斯框架下,利用作为污染源贡献率的先验逻辑分布,通过方法求解质量混合模型,生成各个污染源对混合物的贡献率.模型可以表示如下:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^K P_k (S_{jk} + C_{jk}) + \varepsilon_{ij} \quad (2)$$

$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2) \quad (3)$$

$$C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2) \quad (4)$$

$$\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_j^2) \quad (5)$$

式中, X_{ij} 表示第*i*个混合样品中同位素*j*的值($i = 1, 2, 3, \dots, N; j = 1, 2, 3, \dots, J$); P_k 表示第*k*个污染源的贡献率,由模型计算得出($k = 1, 2, 3, \dots, K$); S_{jk} 表示第*k*个污染源中同位素*j*的值, μ 为其平均值, ω 为其标准偏差; C_{jk} 表示同位素*j*在第*k*个污染源中的分馏系数, λ 为平均值, τ 为其标准偏差; ε_{ij} 表示第*i*个混合样品中同位素*j*值的残差, 0 为其平均值, σ 为其标准偏差.

基于前述分析,伊洛河潜在的 NO_3^- 来源为降水(AP)、化肥(CF)、土壤有机氮(SN)和粪便/污水(MS),各个来源的同位素组成特征见表2,其中污染源硝化作用产生的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 由[公式(6)]计算得出:

$$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-_{\text{final}} = [2/3 + (1/3)X_{A0}] \delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O} + (1/3) \times [(\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2 - {}^{18}\varepsilon_{k,\text{O}_2} - {}^{18}\varepsilon_{k,\text{H}_2\text{O},1})(1 - X_{A0}) - {}^{18}\varepsilon_{k,\text{H}_2\text{O},2}] + (2/3) {}^{18}\varepsilon_{\text{eq}} X_{A0} \quad (6)$$

式中, ${}^{18}\varepsilon_{k,\text{O}_2}$ 和 ${}^{18}\varepsilon_{k,\text{H}_2\text{O},1}$ 分别为 NH_4^+ 氧化过程中 O_2 和 H_2O 的同位素分馏,据Casciotti^[47]的研究, ${}^{18}\varepsilon_{k,\text{O}_2} + {}^{18}\varepsilon_{k,\text{H}_2\text{O},1}$ 在17.9‰~37.6‰之间. ${}^{18}\varepsilon_{k,\text{H}_2\text{O},2}$ 为 NO_2^- 氧化过程中掺入水的同位素分馏,范围为12.8‰~18.2‰^[48]. ${}^{18}\varepsilon_{\text{eq}}$ 为与 NO_2^- 和 H_2O 之间氧同位素交换,估计为14‰. X_{A0} 为 NH_4^+ 氧化过程中与 H_2O 交换的 NO_2^- 氧原子的分数. $\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ 为23.5‰.假设 NH_4^+ 被完全氧化成 NO_3^- , NO_2^- 和 H_2O 之间的氧同位素在 NH_4^+ 氧化过程中被完全交换($X_{A0} = 1$),这是大多数淡水系统的特征^[49].理论 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 计算结果如表2所示.

将不同 NO_3^- 来源的同位素特征范围(表2)和分馏系数引入到贝叶斯同位素混合模型,对伊洛河上和下游 NO_3^- 的来源分别进行了解析.

表2 不同硝酸盐来源的同位素取值范围/‰

来源	均值±标准偏差	
	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}$
AP	3.2 ± 2.4 ^[50]	44.0 ± 9.1 ^[50]
CF	0.9 ± 2.0 ^[50]	2.6 ± 0.7
SN	3.3 ± 1.1 ^[51]	2.6 ± 0.7
MS	16.3 ± 5.7 ^[50]	7.0 ± 2.7 ^[50]

源解析结果如图7所示,洛河上游 NO_3^- 来源主要有CF、SN和MS,其贡献率分别为24.1%、33.5%和38.5%.下游CF、SN和MS贡献率分别为17.8%、22%和54.0%.MS是洛河 NO_3^- 最主要的来源,上游MS来源主要与支流附近洛南县的人为活动输入有关.空间上看,SN和CF在上游的贡献

率显著高于下游,而 MS 在下游的贡献率最高,与洛河土地利用方式基本一致(图 1).

CF、SN 和 MS 也是伊河 NO_3^- 主要的来源,与洛河不同,伊河流域上、下游 NO_3^- 来源的整体差异性不大[图 7(b)]. 从来源看, NO_3^- 最主要来源均是 MS,其贡献率在上、下游分别为 35.1% 和 45.5%. 空

间上看,MS 在人口和农业集中下游地区的贡献率略大于上游农林区. Han 等^[52]的研究指出,随着近 20 年中国农业和经济的发展,从家庭和工业来源排放的污水总量估计约为 $4 \times 10^{10} \text{ m}^3$,MS 已成为农业流域中 NO_3^- 污染的主要来源. 整体来看,源解析的结果与基于水化学和同位素空间变化的分析结论较为一致.

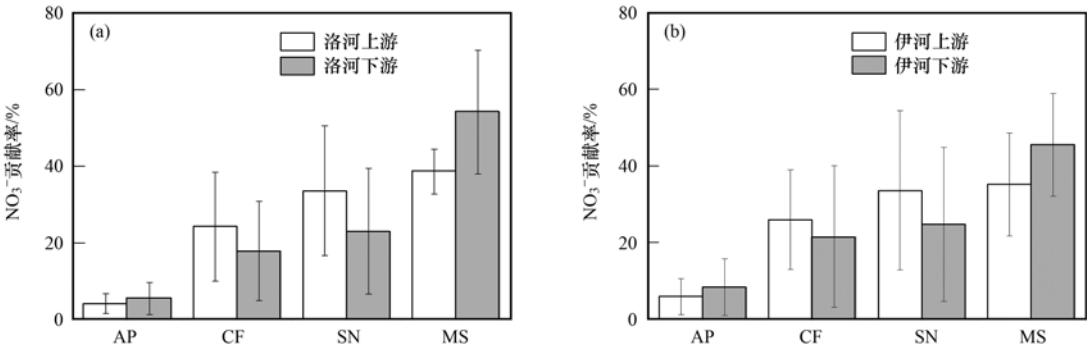


图 7 伊河与洛河河水硝酸盐潜在来源贡献率
Fig. 7 Potential source contribution of nitrate in Luohe River and Yihe River

3.6 硝酸盐来源的不确定性分析

理论上不同 NO_3^- 来源的贡献率之和等于 1,但由于贝叶斯模型是一种随机统计变量模型,每个来源估计的贡献率为一定范围内的概率分布,被称为贡献率的不确定性. 在 5%~95% 的累积概率快速增长段中,用累计贡献比率减去最小值并除以 90,以表征不确定性强度,并将其定义为不确定性指数 (uncertainty index, UI90)^[19].

从图 8(a) 中可以看出,洛河 AP 的 90% 概率区

间内贡献率范围为 0.6%~6%,UI90 等于 0.06,说明该污染源贡献非常稳定,时空异质性很小. MS 的不确定性也较小,UI90 为 0.21,90% 概率区间贡献率范围为 38%~57%. 相较而言,SN 和 CF 的不确定性很较大,UI90 分别为 0.53 和 0.44,90% 概率区间内的贡献比例为 5%~52% 和 2%~42%. 洛河 SN 和 CF 贡献的较大不确定性可能主要与该流域农业活动分布与施肥强度不均有关. 而该流域城镇分布较为集中(图 1),MS 贡献率不确定性较小.

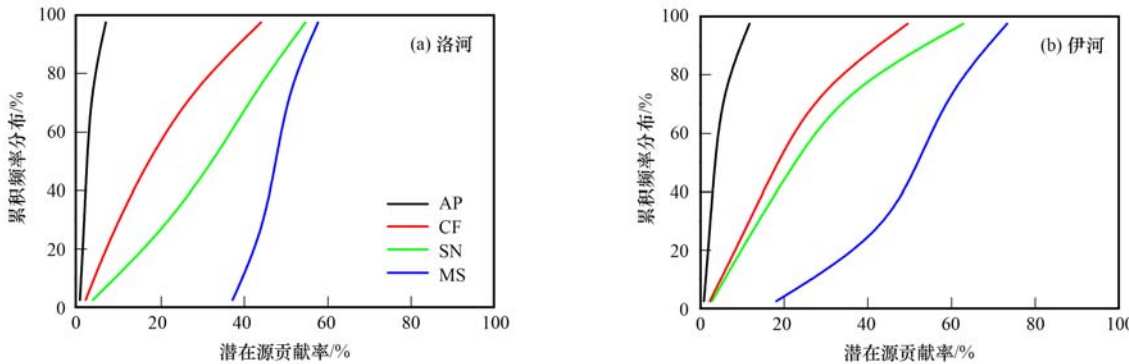


图 8 洛河和伊河各个潜在源贡献频率分布
Fig. 8 Frequency distribution maps of contributions from potential sources in the Luohe River and Yihe River

伊河 AP 的 90% 概率区间内贡献率范围为 1%~11%,UI90 等于 0.11,说明该污染源贡献非常稳定,时空异质性很小. SN 的不确定性最大(UI90 等于 0.63),90% 概率区间内 SN 的贡献比例为 3%~60%. CF 和 MS 也存在着较强的不确定性,UI90 分别为 0.50 和 0.55,90% 概率区间贡献率范围分别为 3%~48% 和 22%~72%. 伊河 SN、CF 和 MS 的贡献率表均现出较大的不确定性,这主要与该子流

域内城镇和农业用地零散的分布引起的污染源的空間分布巨大的差异有关.

可见,运用 SIAR 模型进行 NO_3^- 源解析的结果可能存在较大的不确定性:

(1) 研究区氮素污染输出的时空变异 实际环境中, NO_3^- 污染物入河过程的时空变异是不可避免的,径流的冲刷和淋溶是非点源污染形成和迁移的直接动力. 因此径流过程及径流组成的随机特征会

引起氮素污染输出的强烈不确定性. 此外, 即使假设研究流域较短时间内地形地貌、土壤侵蚀和土地利用情况不变, 农作物轮作和施肥模式也会引起肥料和土壤肥力的变化, 氮素污染输出的时空变异不可避免. 因此, 提高采样和分组的分辨率可能是减小该不确定性的可行方案.

(2) 污染来源端元的同位素特征值范围较宽且有所重叠. 引用已有研究中污染源的端元特征值不能准确获取当地的同位素特征, 这可能引起模型后验分布范围较宽, 难以实现正态分布. 因此, 应当从研究区获取足够的污染源端元样品, 将约束研究不同来源的端元.

(3) 氮素迁移转化过程中同位素的分馏作用, 尤其是反硝化作用. 地表水 NO_3^- 同位素组成没有受到反硝化分馏作用的影响是 NO_3^- 定量源解析的基础. 然而研究流域水体中存在反硝化过程, 这将会在一定程度上模糊了河水 NO_3^- 初始的同位素组成特征, 对溯源结果产生不确定性. 目前, 量化水环境中氮循环各过程 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 同位素分馏是研究人员面临的挑战. 识别氮转化过程引起的同位素分馏并将分馏予以校正后引入模型, 才能提高定量溯源的精度, 减少结果的不确定性.

4 结论

(1) 伊洛河河水的 NO_3^- 主要来源是 CF、SN 和 MS, 且三者的贡献率存在显著的空间异质性. 上游林区河水硝酸盐主要受 SN 和 MS 的贡献, 而 MS 在下游城区贡献率最高 (高达 54%). 面源污染 (化肥) 贡献并未随着下游农业活动增加而升高, 说明面源污染不是河水 NO_3^- 主要来源.

(2) 洛河河水有明显的硝化过程和同化过程发生, 伊河的硝酸盐主要由多个来源混合而成.

(3) 受污染源分布和强度的分布、污染源同位素的范围以及生物活动引起的同位素分馏等因素的影响, 本研究 and 过去相关研究的源解析结果可能存在较大的不确定性. 因此, 在运用同位素技术手段开展 NO_3^- 源解析时, 应当全面考虑引起解析结果不确定性的因素.

参考文献:

- [1] Barnes R T, Raymond P A. Land-use controls on sources and processing of nitrate in small watersheds: insights from dual isotopic analysis[J]. *Ecological Applications*, 2010, **20**(7): 1961-1978.
- [2] Xue D M, De Baets B, Van Cleemput O, *et al.* Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water[J]. *Environmental Pollution*, 2012, **161**: 43-49.
- [3] Zhang Y, Li F D, Zhang Q Y, *et al.* Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface- and ground-waters using environmental isotopes[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **490**: 213-222.
- [4] Li C, Li S L, Yue F J, *et al.* Identification of sources and transformations of nitrate in the Xijiang River using nitrate isotopes and Bayesian model[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **646**: 801-810.
- [5] Fan A M, Steinberg V E. Health implications of nitrate and nitrite in drinking water: an update on methemoglobinemia occurrence and reproductive and developmental toxicity[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1996, **23**(1): 35-43.
- [6] Xing M, Liu W G, Wang Z F, *et al.* Relationship of nitrate isotopic character to population density in the Loess Plateau of Northwest China[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, **35**: 110-119.
- [7] Tesoriero A J, Liebscher H, Cox S E. Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: electron and mass balance along groundwater flow paths[J]. *Water Resources Research*, 2000, **36**(6): 1545-1559.
- [8] Sui Y Y, Ou Y, Yan B X, *et al.* A dual isotopic framework for identifying nitrate sources in surface runoff in a small agricultural watershed, northeast China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **246**, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119074.
- [9] Liu C Q, Li S L, Lang Y C, *et al.* Using $\delta^{15}\text{N}$ - and $\delta^{18}\text{O}$ -values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, Southwest China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(22): 6928-6933.
- [10] Chen Z X, Yu L, Liu W G, *et al.* Nitrogen and oxygen isotopic compositions of water-soluble nitrate in Taihu Lake water system, China: implication for nitrate sources and biogeochemical process[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **71**(1): 217-223.
- [11] 邢萌, 刘卫国. 汾河、潇河硝酸盐端元贡献比例——基于硝酸盐氮、氧同位素研究[J]. *地球环境学报*, 2016, **7**(1): 27-36.
- Xing M, Liu W G. Nitrate source proportional contributions in the Chanhe and Bahe rivers — Using its isotopic ratios in combination with a Bayesian isotope mixing mode[J]. *Journal of Earth Environment*, 2016, **7**(1): 27-36.
- [12] Hu J, Liu W G, Xing M, *et al.* Using a nitrogen and oxygen isotopic approach to identify nitrate sources and cycling in the Wei River of northwestern China[J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2019, **25**(3): 755-771.
- [13] Xue D M, Botte J, De Baets B, *et al.* Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater[J]. *Water Research*, 2009, **43**(5): 1159-1170.
- [14] Mayer B, Boyer E W, Goodale C, *et al.* Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U. S.: isotopic constraints[J]. *Biogeochemistry*, 2002, **57**(1): 171-197.
- [15] Ding J T, Xi B D, Gao R T, *et al.* Identifying diffused nitrate sources in a stream in an agricultural field using a dual isotopic approach[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **484**: 10-18.
- [16] El Gaouzi F Z J, Sebilo M, Ribstein P, *et al.* Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values to identify sources of nitrate in karstic springs in the Paris basin (France)[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, **35**: 230-243.
- [17] Qin Y, Zhang D, Wang F S. Using nitrogen and oxygen isotopes to access sources and transformations of nitrogen in the Qinhe

- Basin, North China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(1): 738-748.
- [18] Grey J. Stable isotopes in ecology and environmental science [J]. *Freshwater Biology*, 2009, **54**(2): 434-435.
- [19] Ji X L, Xie R T, Hao Y, *et al.* Quantitative identification of nitrate pollution sources and uncertainty analysis based on dual isotope approach in an agricultural watershed [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **229**: 586-594.
- [20] Yue F J, Liu C Q, Li S L, *et al.* Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to identify nitrate sources and transformations in Songhua River, Northeast China [J]. *Journal of Hydrology*, 2014, **519**: 329-339.
- [21] Chen F J, Jia G D, Chen J Y. Nitrate sources and watershed denitrification inferred from nitrate dual isotopes in the Beiji River, south China [J]. *Biogeochemistry*, 2009, **94**(2): 163-174.
- [22] Meghdadi A, Javar N. Quantification of spatial and seasonal variations in the proportional contribution of nitrate sources using a multi-isotope approach and Bayesian isotope mixing model [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **235**: 207-222.
- [23] Archana A, Thibodeau B, Geeraert N, *et al.* Nitrogen sources and cycling revealed by dual isotopes of nitrate in a complex urbanized environment [J]. *Water Research*, 2018, **142**: 459-470.
- [24] Kaushal S S, Groffman P M, Band L E, *et al.* Tracking nonpoint source nitrogen pollution in human-impacted watersheds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(19): 8225-8232.
- [25] Soto D X, Koehler G, Wassenaar L I, *et al.* Spatio-temporal variation of nitrate sources to Lake Winnipeg using N and O isotope ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$) analyses [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **647**: 486-493.
- [26] Jin Z F, Zheng Q, Zhu C Y, *et al.* Contribution of nitrate sources in surface water in multiple land use areas by combining isotopes and a Bayesian isotope mixing model [J]. *Applied Geochemistry*, 2018, **93**: 10-19.
- [27] Yu L, Zheng T Y, Zheng X L, *et al.* Nitrate source apportionment in groundwater using Bayesian isotope mixing model based on nitrogen isotope fractionation [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **718**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137242.
- [28] 段士刚, 薛春纪, 刘国印, 等. 河南栾川地区铅锌矿床地质和硫同位素地球化学 [J]. *地质前缘*, 2010, **17**(2): 375-384.
- Duan S G, Xue C J, Liu G Y, *et al.* Geology and sulfur isotope geochemistry of lead-zinc deposits in Luanchuan district, Henan Province, China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2010, **17**(2): 375-384.
- [29] 黄典豪, 王义昌, 聂凤军, 等. 一种新的钼矿床类型——陕西黄龙铺碳酸岩脉型钼(铅)矿床地质特征及成矿机制 [J]. *地质学报*, 1985, **59**(3): 241-257.
- Huang D H, Wang Y C, Nie F J, *et al.* A new type of molybdenum deposit—geological characteristics and metal-logenic mechanism of the Huanglongpu carbonatite vein-type of molybdenum (LEAD) deposit, Shaaxi [J]. *Acta Geologica Sinica*, 1985, **59**(3): 241-257.
- [30] 张世坤, 程卫习, 徐晓琳, 等. 伊洛河水污染现状成因分析及防治对策 [J]. *人民黄河*, 2014, **36**(7): 76-79.
- Zhang S K, Cheng W X, Xu X L, *et al.* Analysis of water pollution causes and prevention and control measures in Yiluo River [J]. *Yellow River*, 2014, **36**(7): 76-79.
- [31] 万晔, 刘勇, 史正涛. 河南黄河-洛河地区地貌结构与特征 [J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2010, **46**(1): 40-47.
- Wan Y, Liu Y, Shi Z T. Structure and characteristics of geomorphology in the area between Huanghe River and Luohe River in Henan province [J]. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2010, **46**(1): 40-47.
- [32] 郭卫宁, 赵文举. 伊洛河径流变化特征分析 [J]. *河南水利与南水北调*, 2015, (21): 61-62.
- [33] 张东, 杨锦媚, 黄兴宇, 等. 基于硫酸盐硫同位素的伊洛河流域河水溶解性重金属来源 [J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(6): 2549-2559.
- Zhang D, Yang J M, Huang X Y, *et al.* Sources of dissolved heavy metals in river water of the Yiluo River basin based on sulfur isotope of sulfate [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(6): 2549-2559.
- [34] 陈杰, 郭屹立, 卢训令, 等. 伊洛河流域草本植物群落物种多样性 [J]. *生态学报*, 2012, **32**(10): 3021-3030.
- Chen J, Guo Y L, Lu X L, *et al.* Species diversity of herbaceous communities in the Yiluo River Basin [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, **32**(10): 3021-3030.
- [35] 范百龄, 张东, 陶正华, 等. 黄河水氢、氧同位素组成特征及其气候变化响应 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(5): 1906-1914.
- Fan B L, Zhang D, Tao Z H, *et al.* Compositions of hydrogen and oxygen isotope values of Yellow River water and the response to climate change [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(5): 1906-1914.
- [36] Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation [J]. *Tellus*, 1964, **16**(4): 436-468.
- [37] Deshpande R D, Bhattacharya S K, Jani R A, *et al.* Distribution of oxygen and hydrogen isotopes in shallow groundwaters from Southern India: influence of a dual monsoon system [J]. *Journal of Hydrology*, 2003, **271**(1-4): 226-239.
- [38] 刘进达, 赵迎昌, 刘恩凯, 等. 中国大气降水稳定同位素时空分布规律探讨 [J]. *勘察科学技术*, 1997, (3): 34-39.
- Liu J D, Zhao Y C, Liu E K, *et al.* Discussion on the stable isotope time—space distribution law of China atmospheric precipitation [J]. *Site Investigation Science and Technology*, 1997, (3): 34-39.
- [39] Zeng J, Yue F J, Wang Z J, *et al.* Quantifying depression trapping effect on rainwater chemical composition during the rainy season in karst agricultural area, southwestern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **218**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.116998.
- [40] Yu Q B, Wang F, Li X Y, *et al.* Tracking nitrate sources in the Chaohu Lake, China, using the nitrogen and oxygen isotopic approach [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(20): 19518-19529.
- [41] Kendall C, McDonnell J J. Isotope tracers in catchment hydrology [M]. Amsterdam: Elsevier, 1998.
- [42] Amberger A, Schmidt H L. Natürliche isotopegehalte von nitraten als indikatoren für dessen herkunft [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, **51**(10): 2699-2705.
- [43] Aravena R, Robertson W D. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: study of nitrate from a large-flux septic system plume [J]. *Groundwater*, 1998, **36**(6): 975-982.
- [44] Waser N A, Yu Z M, Yin K D, *et al.* Nitrogen isotopic fractionation during a simulated diatom spring bloom: importance of N-starvation in controlling fractionation [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1999, **179**: 291-296.

- [45] Fenton O, Richards K G, Kirwan L, *et al.* Factors affecting nitrate distribution in shallow groundwater under a beef farm in South Eastern Ireland [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(10): 3135-3146.
- [46] Parnell A C, Inger R, Bearhop S, *et al.* Source partitioning using stable isotopes; coping with too much variation[J]. *PLoS One*, 2010, **5**(3), doi: 10.1371/journal.pone.0009672.
- [47] Casciotti K L, Mcilvin M, Buchwald C. Oxygen isotopic exchange and fractionation during bacterial ammonia oxidation [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(2): 753-762.
- [48] Buchwald C, Casciotti K L. Oxygen isotopic fractionation and exchange during bacterial nitrite oxidation[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(3): 1064-1074.
- [49] Buchwald C, Casciotti K L. Isotopic ratios of nitrite as tracers of the sources and age of oceanic nitrite[J]. *Nature Geoscience*, 2013, **6**(4): 308-313.
- [50] Zhang Y, Shi P, Li F D, *et al.* Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model[J]. *Chemosphere*, 2018, **208**: 493-501.
- [51] Xing M, Liu W G. Using dual isotopes to identify sources and transformations of nitrogen in water catchments with different land uses, Loess Plateau of China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(1): 388-401.
- [52] Han Z Y, Dan Z, Shi G Z, *et al.* Characteristics and management of domestic waste in a rural area of the Tibetan Plateau [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2015, **65**(11): 1365-1375.

环境科学

CONTENTS

Research Status and Trend Analysis of Environmental and Health Risk and Control of Persistent, Mobile, and Toxic Chemicals	ZHANG Shao-xuan, CHEN An-na, CHEN Cheng-kang, <i>et al.</i> (3017)
Assessment of the Multidimensional Performances of Food Waste Utilization Technologies in China	YANG Guang, SHI Bo-fen, ZHOU Chuan-bin (3024)
Spatial Network of Urban Heat Environment in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration Based on MSPA and Circuit Theory	QIAO Zhi, CHEN Jia-yue, WANG Nan, <i>et al.</i> (3034)
Relationship Between Urban Spatial Pattern and Thermal Environment Response in Summer: A Case Study of Hefei City	CHEN Yuan-yuan, YAO Xia-mei, OU Chun, <i>et al.</i> (3043)
Assessment of Emission Reduction Effect of Major Air Pollution Control Measures on PM _{2.5} Concentrations During 13th Five-Year Period in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (3054)
Effect of Clean Heating on Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During the Heating Period in Baoding	LUO Yu-qian, ZHANG Kai, ZHAO Yu-xi, <i>et al.</i> (3063)
Transport Influence and Potential Sources of PM _{2.5} Pollution for Nanjing	XIE Fang-jian, ZHENG Xin-mei, DOU Tao-tao, <i>et al.</i> (3071)
Impact of Atmospheric Circulation Patterns on Ozone Changes in the Pearl River Delta from 2015 to 2020	WANG Yao, LIU Run, XIN Fan (3080)
Effects of Tropical Cyclones on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i> (3089)
Analysis of Causes and Sources of Summer Ozone Pollution in Rizhao Based on CMAQ and HYSPLIT Models	LIN Xin, TONG Ji-long, WANG Yi-fan, <i>et al.</i> (3098)
Health Benefit Evaluation for PM _{2.5} as Well as O ₃ - _{8h} Pollution Control in Chengdu, China from 2016 to 2020	ZHANG Ying, TIAN Qi-qi, WEI Xiao-yu, <i>et al.</i> (3108)
Impacts of COVID-19 Lockdown on Air Quality in Shenzhen in Spring 2022	LIU Chan-fang, ZHANG Ao-xing, FANG Qing, <i>et al.</i> (3117)
Emission Inventory of Airborne Pollutants from Biomass Combustion in Guizhou Province	WANG Yan-ni, YANG Jing-ting, HUANG Xian-feng, <i>et al.</i> (3130)
Main Chemical Components in Atmospheric Precipitation and Their Sources in Xi'an	ZHOU Dong, HUANG Zhi-pu, LI Si-min, <i>et al.</i> (3142)
Distribution, Respiratory Exposure, and Traceability of Atmospheric Microplastics in Yichang City	LIU Li-ming, WANG Chao, GONG Wen-wen, <i>et al.</i> (3152)
Hydrochemical Evolution in the Yarlung Zangbo River Basin	JIANG Ping, ZHANG Quan-fa, LI Si-yue (3165)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Nitrate in Surface Water of Wuding River Basin	XU Qi-feng, XIA Yun, LI Shu-jian, <i>et al.</i> (3174)
Seasonal Variation Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment of Taipu River	LUO Peng-cheng, TU Yao-jen, SUN Ting-ting, <i>et al.</i> (3184)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Beiyun River Basin in Beijing	JIANG Bao, SUI Shan-shan, SUN Cheng-yi, <i>et al.</i> (3198)
Tracking Riverine Nitrate Sources and Transformations in the Yiluo River Basin by Nitrogen and Oxygen Isotopes	GUO Wen-jing, ZHANG Dong, JIANG Hao, <i>et al.</i> (3206)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Sediments of Lakes in the Lower Reaches of the Huaihe River	WU Yu-sheng, HUANG Tian-yin, ZHANG Jia-gen, <i>et al.</i> (3217)
Characteristics and Driving Mechanisms of Shallow Groundwater Chemistry in Xining City	LIU Chun-yan, YU Kai-ning, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3228)
Groundwater Pollution Risk Assessment in Plain Area of the Yarkant River Basin	YAN Zhi-yun, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i> (3237)
Composition Structure and Influence Factors of Bacterial Communities in the Miyun Reservoir	CHEN Ying, WANG Jia-wen, LIANG En-hang, <i>et al.</i> (3247)
Photo-Degradation Mechanism and Pathway for Tetracycline in Simulated Seawater Under Irradiation of Visible Light	XU Heng-tao, FU Xiao-hang, FENG Wei-hua, <i>et al.</i> (3260)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Ammonia Nitrogen in Water by Nano Zero-valent Iron-modified Biochar	CHEN Wen-jing, SHI Jun-ling, LI Xue-ting, <i>et al.</i> (3270)
Removal Performance and Mechanism of Potassium Permanganate Modified Coconut Shell Biochar for Cd(II) and Ni(II) in Aquatic Environment	ZHANG Feng-zhi, WANG Dun-qiu, CAO Xing-feng, <i>et al.</i> (3278)
Phosphorus Adsorption in Water and Immobilization in Sediments by Lanthanum-modified Water Treatment Sludge Hydrochar	HE Li-wen, CHEN Yu, SUN Fei, <i>et al.</i> (3288)
Factors Affecting Nitrate Concentrations and Nitrogen and Oxygen Isotope Values of Effluents from Waste Water Treatment Plant	ZHANG Dong, GE Wen-biao, ZHAO Ai-ping, <i>et al.</i> (3301)
Effects of Wastewater Treatment Processes on the Removal Efficiency of Microplastics Based on Meta-analysis	FU Li-song, HOU Lei, WANG Yan-xia, <i>et al.</i> (3309)
Assessment of Critical Loads of Nitrogen Deposition in Natural Ecosystems of China	HUANG Jing-wen, LIU Lei, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (3321)
Impacts of Climate Change and Human Activities on NDVI Change in Eastern Coastal Areas of China	JIN Yan-song, JIN Kai, WANG Fei, <i>et al.</i> (3329)
Ecosystem Carbon Storage in Hangzhou Bay Area Based on InVEST and PLUS Models	DING Xue, WANG Liu-zhu, GUI Feng, <i>et al.</i> (3343)
Soil Stoichiometry Characterization in the Oasis-desert Transition Zone of Linze, Zhangye	SUN Xue, LONG Yong-li, LIU Le, <i>et al.</i> (3353)
Vertical Differences in Grassland Bacterial Community Structure During Non-Growing Season in Eastern Ulansuhai Basin	LI Wen-bao, ZHANG Bo-yao, SHI Yu-jiao, <i>et al.</i> (3364)
Distribution Pattern of Bacterial Community in Soil Profile of <i>Larix principis-rupprechtii</i> Forest in Luya Mountain	MAO Xiao-ya, LIU Jin-xian, JIA Tong, <i>et al.</i> (3376)
Effects of Vegetation Types on Carbon Cycle Functional Genes in Reclaimed Soil from Open Pit Mines in the Loess Plateau	ZHAO Jiao, MA Jing, ZHU Yan-feng, <i>et al.</i> (3386)
Effects of Biochar Application on Soil Bacterial Community Diversity and Winter Wheat Growth in Wheat Fields	YAO Li-ru, LI Wei, ZHU Yuan-zheng, <i>et al.</i> (3396)
Effects of Different Planting Years of <i>Dendrocalamus brandisii</i> on Soil Fungal Community	ZHU Shu-hong, HUI Chao-mao, ZHAO Xiu-ting, <i>et al.</i> (3408)
Effects of Biochar Amendment on N ₂ O Emission and Its Functional Genes in Pepper Growing Soil in Tropical Areas	CHEN Qi-qi, WANG Zi-jun, CHEN Yun-zhong, <i>et al.</i> (3418)
Effects of Mulching and Application of Organic and Chemical Fertilizer on Greenhouse Gas Emission and Water and Nitrogen Use in Summer Maize Farmland	JIANG Hong-li, LEI Qi, ZHANG Biao, <i>et al.</i> (3426)
Effects of Different Types of Plastic Film Mulching on Soil Quality, Root Growth, and Yield	MU Xiao-guo, GAO Hu, LI Mei-hua, <i>et al.</i> (3439)
Pollution Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in a Lead-zinc Smelting City Based on PMF Model	CHEN Ming, WANG Lin-ling, CAO Liu, <i>et al.</i> (3450)
Characterization and Health Risk of Heavy Metals in PM _{2.5} from Road Fugitive Dust in Five Cities of Yunnan Province	HAN Xin-yu, GUO Jin-yuan, SHI Jian-wu, <i>et al.</i> (3463)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Dusts and Surrounding Green Land Soils from Yellow River Custom Tourist Line in Lanzhou	LI Jun, LI Kai-ming, WANG Xiao-huai, <i>et al.</i> (3475)
Source Apportionment and Pollution Assessment of Soil Heavy Metal Pollution Using PMF and RF Model: A Case Study of a Typical Industrial Park in Northwest China	GAO Yue, LÜ Tong, ZHANG Yun-kai, <i>et al.</i> (3488)
Source Analysis of Soil Heavy Metals in Agricultural Land Around the Mining Area Based on APCS-MLR Receptor Model and Geostatistical Method	ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, <i>et al.</i> (3500)
Source Analysis of Heavy Metals in Typical Farmland Soils Based on PCA-APCS-MLR and Geostatistics	WANG Mei-hua (3509)
Characteristics and Risk Evaluation of Heavy Metal Contamination in Paddy Soils in the Three Gorges Reservoir Area	LIU Ya-jun, LI Cai-xia, MEI Nan, <i>et al.</i> (3520)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Heavy Metals in Cultivated Land in Wanjiang Economic Zone	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (3531)
Evaluation and Source Analysis of Soil Heavy Metal Pollution in a Planting Area in Wanquan District, Zhangjiakou City	AN Yong-long, YIN Xiu-lan, LI Wen-juan, <i>et al.</i> (3544)
Heavy Metal Concentration, Source, and Pollution Assessment in Topsoil of Chuzhou City	TANG Jin-lai, ZHAO Kuan, HU Rui-xin, <i>et al.</i> (3562)
Analysis on the Distribution Characteristics and Influence Mechanism of Migration and Transformation of Heavy Metals in Mining Wasteland	WEI Hong-bin, LUO Ming, XIANG Lei, <i>et al.</i> (3573)
Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Mineral Resource Base Based on Soil Parent Materials	WEI Xiao-feng, SUN Zi-jian, CHEN Zi-ran, <i>et al.</i> (3585)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals and Health Risk in Different Vegetables	QI Hao, ZHUANG Jian, ZHUANG Zhong, <i>et al.</i> (3600)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Wheat Grain in the Typical Sewage Irrigated Area of Shandong Province	WANG Fei, FEI Min, HAN Dong-nui, <i>et al.</i> (3609)
Prediction of Cadmium Uptake Factor in Wheat Based on Machine Learning	NIU Shuo, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (3619)